

Japan Patent Office (JP)

Public Report of Opening of the Patent

Opening No. of patent: S 55-139477

Date of publication: Oct. 31, 1980

Int.Cl.
C 09 J 7/02

Distinguishing No.
102
101

Adjustment No. in office
7133-4J
7133-4J

Request for examination: pending

claim requested: 1

Number of

Name of invention: pressure sensitive adhesive tape
Application of the patent: No. S 54-48242
Date of application: April 18, 1979

Inventor: Yoshihiro Minamizaki

Nitto Denko Kogyo K.K., 1-2, 1-chome, Shimohozumi, Ibaraki-shi, Osaka, Japan

Applicant: Nitto Denko Kogyo K.K.

1-2, 1-chome, Shimohozumi, Ibaraki-shi, Osaka, Japan

Detailed Report

1. Name of invention

Pressure sensitive adhesive tape

2. Sphere of the patent application

(Claim 1)

Claim 1 is concerning pressure sensitive adhesive tape which has the following characteristic: On tape support, thermally plasticity pressure sensitive adhesive which has styrene-isoprene block copolymer as main body is arranged through thermal palsticity elastomer layer. Above elastomer layer has softening temperature which iis at least 5°C higher than the above adhesive layer.

(Claim 2)

Claim 2 is concerning pressure sensitive adhesive tape stated in claim 1 where thermal plasticity elastomer layer has styrene-butadiene block copolymer as main body.

3. Detailed explanation of the invention

This invention is concerning pressure sensitive adhesive tape which is excellent in maintaining strength at high temperature.

Pressure sensitive adhesive tape is product that pressure sensitive adhesive layer with 25 to 150 μ thickness which has rubber and/or synthetic resin as main body is formed on tape support. Up until now, many tapes are manufactured by applying pressure sensitive adhesive solution which has rubber and/or synthetic resin as main body on tape support and then drying it and removing the solvent.

However, recently, from point of view of non-pollution or saving energy during manufacturing process, without use of solvent as stated in the above, development of technology to form pressure-sensitive adhesive layer on tape support has been demanded. And thermal plasticity pressure sensitive adhesive which has styrene-isoprene block copolymer as main body has been developed.

However, although the above thermal plasticity pressure sensitive adhesive has excellent adhering strength, maintaining strength, and tuckiness at normal temperature, once it is exposed to high temperature (approximately 70°C), it has problem that fluidity occurs inside adhesive layer and is disfigured and maintaining strength is rapidly decreased.

This invention offers new pressure sensitive adhesive tape which can solve problems of prior art as stated in the above. Its object is to offer pressure sensitive adhesive tape which has the following characteristic: On tape support, thermally plasticity pressure sensitive adhesive which has styrene-isoprene block copolymer as main body is arranged through thermal palsticity elastomer layer. Above elastomer layer has softening temperature which iis at least 5°C higher than the above adhesive layer.

According to this invention, by putting thermal plasticity elastomer layer which has softening temperature which is at least 5°C higher than thermal plasticity pressure sensitive adhesive layer, sufficient adhering strength, maintaining strength, and tackiness can be acquired even with thin adhesive layer. At the same time, by reducing fluidity disfiguring inside adhesive layer, even if it is exposed to high temperature, efficient maintaining strength can be acquired.

As material to constitute thermal plasticity elastomer layer used in this invention, there are ethylene-vinyl acetate copolymer, vinyl chloride - vinyl acetate copolymer, atactic polypropylene, low density polyethylene, styrene - butadiene block polymer. All of them can be used alone. Also, you can use mixture which consists of adding diene base copolymer such as acrylonitrile - butadiene - styrene copolymer, methyl methacrylate - butadiene - styrene copolymer, acrylonitrile - butadiene copolymer, butadiene - styrene copolymer, plasticizer such as liquid paraffin, synthetic wax, process oil, tackiness adding resin of low softening point (less than approximately 50°C), and other combining agents such as filler, stabilizer, antiaging agent, coloring agent, pigment, to the above copolymer. In any case of using above copolymer alone or using with mixture base, it is necessary that softening temperature of material which constitutes its elastomer layer is at least 5°C, preferably 10 to 50°C higher than softening temperature of material which constitutes thermal plasticity pressure sensitive adhesive layer that will be explained later. If it is less than 5°C, practical difference cannot be generated in material which constitutes the adhesive layer concerning physical motion at heating, and maintaining strength of object at high temperature cannot be acquired. Also, it is desired that elastomer layer constituted with the above materials has 8 to 100 kg/cm² Young's ratio from the point of view of high temperature feature and flexibility of adhesive tape.

Typical thermal plasticity elastomer layer of this invention is constituted with use of mixture (softening temperature is approximately 100 to 150°C) which consists of adding 10 to 200 wt. parts of tackiness giving resin (softening temperature is at least 50°C), 0 to 50 wt. parts of diene base copolymer and 0.1 to 10 wt. parts of stabilizer to 100 wt. parts of styrene - butadiene block copolymer as main combination. Elastomer layer which consists of such composition shows good bonding to both thermal plasticity pressure sensitive adhesive layer which has styrene - isoprene block copolymer as main body and tape support. At the same time, it has function not to lower maintaining strength of adhesive tape at high temperature.

Typical thermal plasticity pressure sensitive adhesive layer of this invention is constituted with use of mixture (softening temperature is approximately 75 to 110°C) which consists of adding 10 to 300 wt. parts of tackiness giving resin (softening temperature is at least 50°C), 0 to 50 wt. parts of diene base copolymer and 0.1 to 10 wt. parts of stabilizer to 100 wt. parts of styrene - isoprene block copolymer as main combination. This has tackiness and adhering feature at normal temperature. Also, Young's ratio of adhesive layer is preferably 0.8 to 8 kg/cm² from point of view of tight bonding to applied surface.

For tape support, nonwoven fabric, woven fabric, paper, metal foil, plastic film, or sheet, etc., are used, and there is no specific restriction.

Thickness of thermal plasticity elastomer layer and thermal plasticity pressure sensitive adhesive layer that are formed on tape support in order depends on kind of tape

support, elastomer layer, and adhesive layer. However, preferably, thickness of adhesive layer is less than 50μ , practically in the range of approximately 5 to 40μ . Thickness ratio of elastomer layer and adhesive layer is 1:0.1 to 1.5, practically 1:0.3 to 1.1 range. If adhesive layer becomes too thick compared to elastomer layer such as 1.5 times or more, even if elastomer layer itself is thin making whole thing thin, it cannot prevent drop in maintaining strength of tape at high temperature, which is not desired.

Pressure sensitive adhesive tape of this invention can be manufactured by the following method. For instance, on tape support, thermal plasticity elastomer layer is formed using methods such as casting, melt-press out method. On top of this, pressure sensitive adhesive layer is formed by the same method. Or, elastomer layer and adhesive layer are molten and pressed out in two layers, and it is laminated on tape support for manufacturing.

Young's ratio called in this invention is as follows. It is value sought from following formula after stretching sample at 50 mm/mm speed in $20^{\circ}\text{C} \times 65\% \text{ R.H}$ atmosphere.

(general formula) Young's ratio = $F/S / \Delta/l$

F: strength required to stretch sample (kg/cm^2)

S: section area of sample

Δ : stretched length of sample

l : original size of sample

In the following, example of practice of this invention is going to be shown. In the explanation, part means weight part.

Example of practice 1

As tape support, product which consists of arranging back side releasing treatment layer through polyethylene laminate (for example, cured silicon layer) on one side of craft paper with 120μ is prepared.

As material to constitute thermal plasticity elastomer layer, mixture of 100 wt. parts of styrene - butadiene block copolymer (product name: Clayton 1102 manufactured by Shell Chemical Co. Ltd.), 100 wt. parts of synthetic terpene resin, and 5 wt. parts of zinc dibutyl dithio carbamate (softening temperature: 104°C , Young's ratio: approximately $15 \text{ kg}/\text{cm}^2$) is prepared.

Also, as material of thermal plasticity pressure sensitive adhesive, mixture of 100 parts of styrene - isoprene block copolymer (product name: Clayton 1107, manufactured by Shell Chemical), 100 parts of synthetic terpene resin, 25 parts of naphthene base process oil, and 5 parts of zinc dibutyl dithio carbamate (softening temperature: 81°C , Young's ratio: approximately $4.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$) is prepared.

As for tape, material (mixture) which constitutes elastomer layer and adhesive layer is put each in hopper of two layer pressing out machine. This is molten and pressed out so that each thickness will be 25μ . On elastomer material surface of pressed out two-layer press out film, craft paper surface of above tape support is contacted and pressured,

and then it is wound in roll, and pressure sensitive adhesive tape of this invention is acquired. Its characteristic is shown in table 1.

Example of practice 2

On non-treated surface of polyester film (25 μ) which has been administered with back side releasing process, mixture for thermally plasticity elastomer (softening temperature: 108°C, Young's ratio: approximately 10 kg/cm²) which consists of 100 parts of ethylene - vinyl acetate copolymer with 22 wt. % vinyl acetate containing amount, 100 parts of water-added rhodine ester, 40 parts of synthetic polyethylene wax, and 5 parts of natural rubber is molten and pressed out and applied. (thickness: 15 μ)

Next, on the above elastomer layer which has been formed, mixture for thermal plasticity pressure sensitive adhesive layer (softening temperature: 75°C, Young's ratio: approximately 3.5 kg/cm²) which consists of 100 parts of styrene - isoprene block copolymer (product name: Clayton 1107, manufactured by Shell Chemical Co. Ltd.), 125 parts of water-added rhodine ester resin, 40 parts of naphthene base process oil, and 5 parts of zinc dibutyl dithio carbamate was molten and pressed out, and adhesive layer with 15 μ thickness is formed. And pressure-sensitive adhesive tape of this invention is acquired. Its characteristic is shown in table 1.

Table 1

Testing item	Measured temperature	Ex. Of practice 1	Ex. Of practice 2	Ex. Of comparison 1	Ex. Of comparison 2
Adhering strength (g/25 mm)	25°C	2020	1470	2140	1920
Maintaining strength (min.)	25°C	572	322	350	345
Tuck (ball No.)	25°C	26	19	27	22
High temperature maintaining strength (min.)	70°C	202	54	25	7

In example of comparison 1 and 2 in table, each material of thermal plasticity pressure-sensitive adhesive layer of example of practice 1, 2, is molten and pressed out and applied on tape support alone each at 50 μ and 30 μ thickness.

Also, test method in table is as follows.

Adhering strength: 25 mm width tape is stuck on SUS 304 stainless steel plate, and it is pressed with 2 kg rubber roller. After it is left for 20 minutes, 180 degree pull-peel adhering test is measured. Pull-peel speed is 300 mm/min.

Maintaining strength: 25 mm width tape is stuck on SUS 304 stainless steel plate while distance of sticking between will be 25 mm. Then it is pressed with 2 kg rubber roller. After it is left for 20 minutes, it is hang as tape will be dropped perpendicularly. And 2 kg weight is loaded on edge(end?) of tape as the weight will be loaded uniformly on tape sticking part. And time until tape is peeled and fell is measured.

Tuck: 30 degree slope surface is made by rolling ball tuck method by J. Dow. On top of this, tape is arranged as glue will face up. Next, steel ball in 32 kinds of size from 1/32 inch to 1 inch, and ball No. which stops on glue surface is measured. As number becomes bigger, it shows that tuck (tucky strength) is higher.

High temperature maintaining strength: 25 mm width tape is stuck on SUS 304 stainless steel plate while distance of sticking between will be 25 mm. Then it is pressed with 2 kg rubber roller. After it is left for 20 minutes at 70°C, it is hang as tape will be dropped perpendicularly. And 1 kg weight is loaded on edge(end?) of tape as the weight will be loaded uniformly on tape sticking part. And time until tape is peeled and fell is measured.

As it is obvious from above example of practice and comparison, at around normal temperature (25°C), prominent difference is not acknowledged in each characteristic. However, at high temperature (70°C), fact that pressure sensitive adhesive tape of this invention shows better maintaining strength is obvious.

Applicant: Nitto Denko Kogyo K.K.
Representative: Saburo Hijikata

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—139477

⑬ Int. Cl.³
C 09 J 7/02

識別記号
1 0 2
1 0 1

庁内整理番号
7133—4 J
7133—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 感圧性接着テープ

茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑯ 特 願 昭54—48242

⑰ 出 願 人 日東電気工業株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)4月18日

茨木市下穂積1丁目1番2号

⑲ 発 明 者 南崎喜博

1

2

明 細 書

1. 発明の名称

感圧性接着テープ

2. 特許請求の範囲

1) テープ支持体上に熱可塑性エラストマー層を介してスチレン—イソプレンブロック共重合体を主体とする熱可塑性感圧接着層が設けられており、上記エラストマー層は上記接着層よりも少なくとも5℃高い軟化温度を有するものであることを特徴とする感圧性接着テープ。

2) 熱可塑性エラストマー層がスチレン—ブタジエンブロック共重合体を主体とするものである特許請求の範囲第1項記載の感圧性接着テープ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高温時の保持力に優れる感圧性接着テープに関するものである。

感圧性接着テープは、テープ支持体上にゴム及び／又は合成樹脂を主体とする厚さ25～150μの感圧接着層を形成したものであり、これまで多くのテープ類は、テープ支持体上にゴム及び／又

は合成樹脂を主体とする感圧接着剤層を塗布し、次いで乾燥して溶媒を除去して作られている。

しかして近時製造工程中における無公害化、或いは省エネルギーなどの観点から、前記の如き溶媒を用いしないで、テープ支持体上に感圧接着層を形成する技術開発が要望され、スチレン—イソプレンブロック共重合体を主体とする熱可塑性感圧接着剤が開発された。

しかし乍ら上記熱可塑性感圧接着剤は常温で優れた接着力、保持力及びタックを有するという反面、高温(約70℃)に曝されると接着層内部で流動が起つて変形し、保持力が急速に低下するという欠点がある。

本発明はかかる従来技術の解決した新規な感圧性接着テープを提供するものであつて、その宗旨とするところは、テープ支持体上に熱可塑性エラストマー層を介してスチレン—イソプレンブロック共重合体とする熱可塑性感圧接着層が設けられており、上記エラストマー層は上記接着層よりも少なくとも5℃高い軟化温度を有するものである

ことである。

本発明によれば、熱可塑性感圧接着層よりも少なくとも5℃高い軟化温度を有する熱可塑性エラストマー層の介在によつて、薄い接着層でも十分な接着力、保持力及びタックが得られると共に接着層内部の流動変形を小さくすることによつて高温に曝しても有効な保持力が得られるということによつて特長づけられる。

本発明において使用される熱可塑性エラストマー層を構成する材料としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アタクチックポリプロピレン、低密度ポリエチレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などが単独で、或いはこれらにテルペン樹脂、ロジン、石油系樹脂の如き粘着性付与樹脂（好ましくは軟化点が50～150℃のもの）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体の如きジエン系共重合体、流

～50重量部のジエン系共重合体及び0.1～10重量部の安定剤を添加してなる混合物（軟化温度約100～150℃）を用いて構成してなるものであつて、かかる混合物からなるエラストマー層はスチレン-イソブレンブロック共重合体を主体とする熱可塑性感圧接着層及びテープ支持体の両方に対して好適な接着性を発揮すると共に、接着テープの高温時の保持力を低下させない機能を有する。

本発明に用いられる熱可塑性感圧接着層は、主配合としてスチレン-イソブレンブロック共重合体100重量部に対し、10～300重量部の粘着性付与樹脂（軟化点50℃以上）、0～50重量部のジエン系共重合体及び0.1～10重量部の安定剤を添加してなる混合物（軟化温度約75～110℃）を用いて構成してなる、常温で粘着及び接着性を有するものである。なお該接着層のヤング率は0.8～8kg/cm²が適用面への密着性の点から好ましいものである。

なおテープ支持体は、不織布、織布、紙、金属

特開昭55-139477(2)

動パラフィン、合成ワックス、プロセスオイル、低軟化点の粘着性付与樹脂（約50℃以下）の如き可塑剤、その他充填剤、安定剤、老化防止剤、着色剤、顔料の如き配合剤を添加してなる混合物が使用される。しかしして上記共重合体を単独で、或いは混合物の系で用いる場合の各々の場合でも、これのエラストマー層を構成する材料の軟化温度は後述する熱可塑性感圧接着層を構成する材料の軟化温度よりも少なくとも5℃、好ましくは10～50℃高いことが必要で、5℃以下では加熱時の物性挙動が前記接着層を構成する材料と実質的な差が生じにくいために、目的とする高温時の保持力が得られないものである。そして上記の如き材料から構成されるエラストマー層は、8～100kg/cm²のヤング率を有するのが、接着テープの高温特性及び可撓性の点から好ましいものである。

本発明における典型的な熱可塑性エラストマー層は、主配合としてスチレン-ブタジエンブロック共重合体100重量部に対し、10～200重量部の粘着性付与樹脂（軟化点50℃以上）、0

箔、プラスチックフィルム又はシートなどが使用され、特に限定されない。

しかししてテープ支持体上に順次形成される熱可塑性エラストマー層及び熱可塑性感圧接着層の厚みは、テープ支持体、エラストマー層及び接着層の種類によつても異なるが、好ましくは接着層の厚みが50μ以下、実用的には約5～40μであつて、エラストマー層と接着層との厚さ比が前者：後者＝1：0.1～1.5、実用的には1：0.3～1.1の範囲にあることである。エラストマー層に比して接着層が余り厚く例えば1.5倍以上になると、エラストマー層自体が薄く全体として薄くても、テープの高温時の保持力の低下を阻止できないので好ましくないものである。

本発明の感圧性接着テープは、例えばテープ支持体上に熱可塑性エラストマー層をキャスト、溶融押出しなどの方法を用いて形成し、この上に感圧接着層を同方法にて形成して製造したり、エラストマー層と接着層とを二層溶融押出し、これをテープ支持体面に重ね合わせて製造したりする

こともできる。

本発明において指標するヤング率は、 $20\text{℃} \times 65\text{g R.H.}$ 雰囲気中で試料を 5.0 mm/min の速度で伸ばし、下式にて求めた値である。

$$\text{(一般式) ヤング率} = \frac{\frac{F}{S}}{\frac{\Delta L}{L}}$$

但し F : 試料を伸張するのに要する力 (kg/cm^2)

S : 試料の断面積

ΔL : 試料の伸張長さ

L : 試料の原寸

以下に本発明の実施例を示す。文中部とあるのは重畳部を示す。

実施例 1

テープ支持体として、厚さ $120\text{ }\mu$ のクラフト紙の片面にポリエチレンラミネートを介して背面剥離処理層 (例えば硬化シリコン層) を設けてなるものを用意する。

熱可塑性エラストマー層を構成する材料として、

実施例 2

背面剥離処理を施したポリエステルフィルム ($25\text{ }\mu$) の非処理面に、酢酸ビニル含有量が 22 重量\% のエチレン-酢酸ビニル共重合体 100 部、水添ロジンエステル 100 部、合成ポリエチレンワックス 40 部及び天然ゴム 5 部からなる熱可塑性エラストマー用の混合物 (軟化温度 108℃ ヤング率約 1.0 kg/cm^2) を、該混合物を溶融押出して塗布 (厚さ $15\text{ }\mu$) する。

次に形成された上記エラストマー層上に、スチレン-イソブレンブロック共重合体 (シエル化学社製、商品名クレイトン 1107) 100 部、水添ロジンエステル樹脂 125 部、ナフテン系プロセスオイル 40 部及びジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 5 部からなる熱可塑性感圧接着層用の混合物 (軟化温度 75℃ 、ヤング率約 3.5 kg/cm^2) を、溶融押出して厚さ $15\text{ }\mu$ の接着層を形成し、本発明の感圧性接着テープを得る。その特性は第 1 表に示す。

特開昭 55-139477 (3)

スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (シエル化学社製、商品名クレイトン 1102) 100 部、合成テルペン樹脂 100 部及びジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 5 部の混合物 (軟化温度 104℃ 、ヤング率約 1.5 kg/cm^2) を用意する。

また熱可塑性感圧接着層の材料として、スチレン-イソブレンブロック共重合体 (シエル化学社製、商品名クレイトン 1107) 100 部、合成テルペン樹脂 100 部、ナフテン系プロセスオイル 25 部及びジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 5 部の混合物 (軟化温度 81℃ 、ヤング率約 4.5 kg/cm^2) を用意する。

テープは、エラストマー層及び接着層を構成する材料 (混合物) を二重押出機のホッパーに夫々入れ、これを各々の厚みが $25\text{ }\mu$ になるように溶融押出して、押出された二重押出しフィルムのエラストマー材料面に前記テープ支持体のクラフト紙面を接触させて圧着し、ロール状に巻回して、本発明の感圧性接着テープを得る。その特性は第 1 表に示す。

第 1 表

試験項目	測定温度	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
接着力 ($\text{g}/25\text{ mm}$)	25℃	2020	1470	2140	1920
保持力 (分)	25℃	572	322	250	245
剥離力 (g/1mm)	25℃	28	19	27	22
高温保持力 (分)	70℃	202	54	25	7

表中の比較例 1 は実施例 1 の、比較例 2 は実施例 2 の熱可塑性感圧接着層の材料をテープ支持体上に単独で夫々 $50\text{ }\mu$ 及び $30\text{ }\mu$ の厚みとなるように溶融押出しして塗布したものである。

また表中の試験方法は次の通りである。

接着力: SUS304 ステンレス板に 25 mm 幅のテープを貼り付けて 2 kg のゴムローラで圧着し、 20 分間放置後 180 度引き剥し接着力を測定する。引き剥し速度は 300 mm/min である。

保持力: SUS304 ステンレス板に 25 mm 幅のテープを貼り付け距離が 25 mm となるように貼り付けて 2 kg のゴムローラで圧着し、 20 分間放置

後テープが垂直に垂れ下るよう吊るして、テープ貼り付け部分に荷重が均一にかかるようにテープ端に2kgの荷重をかけ、テープが剥れ落ちるまでの時間を測定する。

タック：J.D.O.Wのローリングボールタック法により、30度の傾斜面を作り、この上にテープを糊が上になるように設置し、1/32インチから1インチまでの32種類の大きさの鋼球を転し、糊面で止まるボール径を測定する。数字が大きいほどタック（粘着力）が大きいことを示す。

高温保持力：SUS304ステンレス板に25mm幅のテープを貼り付け距離が25mmとなるように貼り付けて2kgのゴムローラで圧着し、70℃中20分間放置後、70℃中でテープが垂直に垂れ下るよう吊るして、テープ貼り付け部分に荷重が均一にかかるようにテープ端に1kgの荷重をかけ、テープが剥れ落ちるまでの時間を測定する。

上記の実験例及び比較例から明らかな如く、常温（25℃）付近では然程特性に差は見られないが、高温時（70℃）では本発明の絶圧性接着テ

特開昭55-139477(4)

ープは好適な保持力を有する事実が顕著である。

特許出願人

日東電気工業株式会社

代表者 土方 三郎